

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143243

(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int. Cl. C01G 31/00
 C01G 33/00
 C01G 35/00
 C01G 37/00
 C01G 45/00
 C01G 49/00
 // G01J 1/02

(21)Application number : 11-194502 (71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 08.07.1999 (72)Inventor : MORI TORU
 KAWANO KATSUYA

(30)Priority

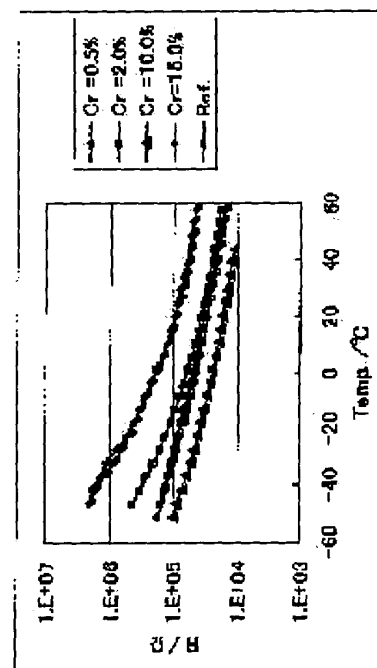
Priority number : 10247419 Priority date : 01.09.1998 Priority country : JP

(54) OXIDE THIN FILM FOR BOLOMETER AND INFRARED SENSOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide thin film for a bolometer and also to provide an uncooled infrared sensor using the oxide thin film, that has smaller temperature resolving power (NETD).

SOLUTION: This oxide thin film consists of a vanadium oxide which is represented by the formula VO_x (wherein x meets the relational expression $1.5 < x < 2.0$) and also a part of V of which is substituted at least another metal ion M selected from ions of chromium(Cr), aluminum(Al), iron(Fe), manganese(Mn), niobium(Nb), tantalum(Ta) and titanium(Ti). This infrared sensor using the oxide thin film, has a micro-bridge structure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.1999

[Date of sending the examiner's decision
 of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3080093

[Date of registration] 23.06.2000

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143243

(P2000-143243A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 1 G 31/00		C 0 1 G 31/00	
33/00		33/00	A
35/00		35/00	
37/00		37/00	
45/00		45/00	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-194502

(22) 出願日 平成11年7月8日 (1999.7.8)

(31) 優先権主張番号 特願平10-247419

(32) 優先日 平成10年9月1日 (1998.9.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 森 透

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 川野 勝弥

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

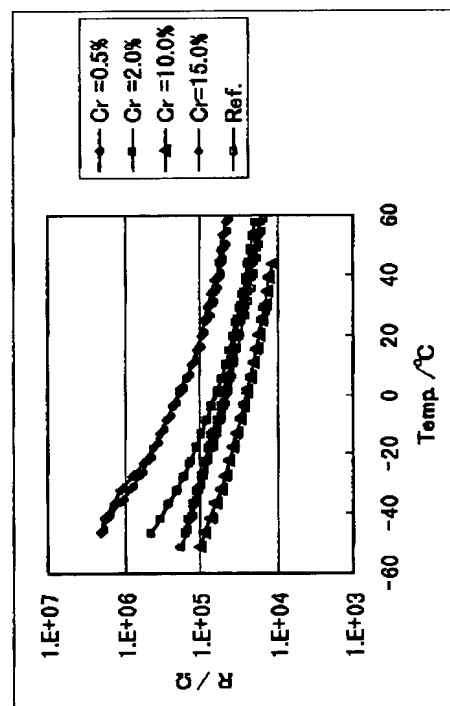
弁理士 金田 暢之 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ボロメータ用酸化物薄膜および該酸化物薄膜を用いた赤外線センサ

(57) 【要約】

【課題】 非冷却型の赤外線センサに適用される酸化物ボロメータ材料には、従来TCRも比抵抗も大きい材料、あるいは比抵抗は小さいがTCRも小さい材料が使われているためノイズが小さく温度分解能(NE TD)を小さくすることが困難であった。

【解決手段】 酸化バナジウムを VO_x と表したときに $1.5 \leq x \leq 2.0$ を満足し、かつVの一部が他の金属イオンMで置換され、前記Mがクロム(Cr)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)のうち少なくとも一種からなる酸化物からなる、ボロメータ用酸化物薄膜。並びに該薄膜を用いたマイクロブリッジ構造を有する赤外線センサ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ボロメータ用酸化物薄膜であって、該酸化物が、酸化バナジウムを VO_x と表したときに $1.5 \leq x \leq 2.0$ を満足し、かつVの一部が他の金属イオンMで置換され、前記Mがクロム(Cr)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)のうち少なくとも一種からなることを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜。

【請求項2】 請求項1記載のMの置換比率をaとして該酸化物を $\text{V}_{1-a}\text{M}_a\text{O}_x$ と表記したときに、Mがクロム、アルミニウム、鉄、マンガン、ニオブ、タンタルのいずれかであり、 $1.5 \leq x \leq 2.0$ かつ $0.001 \leq a \leq 0.1$ であることを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜。

【請求項3】 請求項1記載のMの置換比率をaとして該酸化物を $\text{V}_{1-a}\text{M}_a\text{O}_x$ と表記したときに、Mがチタンであり、 $x=2.0$ かつ $0.35 \leq a \leq 0.45$ であることを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載の酸化物薄膜をボロメータ薄膜として用いた赤外線センサ。

【請求項5】 請求項4に記載の赤外線センサにおいてマイクロブリッジ構造を有することを特徴とした赤外線センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はボロメータ用酸化物薄膜および該酸化物薄膜を用いた温度分解能が小さい非冷却型赤外線センサに関する。

【0002】

【従来の技術】ボロメータは基板材料から熱的に隔絶された金属あるいは半導体薄膜の抵抗の温度変化を利用するものである。特開平5-206526号公報、米国出願768,801にはボロメータ材料にn型またはp型にドーピングされた不定形シリコン(a-Si)を用いる技術が、また、米国特許5,300,915にはボロメータ材料にニッケル鉄合金を用いる技術が開示されている。

【0003】ボロメータ材料に要求される特性としては抵抗の温度係数(TCR)、および抵抗値である。一般にボロメータ材料の抵抗値が大きくなるとジョンソンノイズが大きくなるため好ましくない。逆に抵抗値が小さくなるとボロメータ以外の配線抵抗とボロメータ材料の抵抗との差が小さくなるためにやはり好ましくない。そのためボロメータ材料の抵抗値は室温においておおそ5k Ω ～100k Ω 程度であることが望ましい。いいかえるとボロメータ薄膜の形成可能な厚さを0.05～1 μm とすると、ボロメータ材料に求められる比抵抗はおおよそ0.025 Ωcm ～10 Ωcm が望ましいと言える。

【0004】次に赤外線センサの温度分解能(NETD)はボロメータ材料のTCRの絶対値に反比例する。した

がってTCRの絶対値の大きいボロメータ材料を用いることによってNETDの小さい赤外線センサを得ることができるわけである。しかし公知例にあるようにn型またはp型にドーピングされた不定形シリコンはTCRが3～3.5%/Kという高い値が得られるが、比抵抗が $1 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ を超えてしまう。

【0005】また米国出願768,801に記載はないが、ニッケル鉄合金は比抵抗が40～70 $\mu\Omega\text{cm}$ と非常に小さい値である(金属便覧より)。それ故TCRの絶対値も同程度の比抵抗を持つ他の金属と変わらないと推定され、せいぜい0.5%/Kと思われることからいずれも温度分解能の小さい赤外線センサのためのボロメータ材料にはあまり好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の課題に対する技術として米国特許5,286,976には酸化バナジウム、酸化チタンをボロメータ材料に採用した赤外線センサが開示されている。該発明には特にボロメータ材料の特性に対する記述はないが、例えば津田惟雄編著：葦華房出版「導電性酸化物」第24頁には酸化バナジウム(V_2O_3 など)、酸化チタン(Ti_2O_3 など)に対する抵抗率の温度変化のグラフが示されている。これらのグラフは薄膜に対するものではないが、類推によって適当な温度を設定することによって適当な比抵抗と大きなTCRを得ることができると考えられる。しかし室温付近においては必ずしも比抵抗およびTCRは適当であるとは言えない。

【0007】また特開平9-257565号公報には氷点下から100 $^{\circ}\text{C}$ 以上まで相転移を伴わない酸化バナジウムをボロメータ薄膜に適用する技術が開示されている。これによると赤外線センサへの応用はTCRの絶対値が1%/Kを越えしかも体積変化を伴わないという点でメリットがあるとされている。しかし得られるTCRの絶対値には限界がある。

【0008】導電性を有する酸化物の多くはある温度で相転移を伴った大きいTCRを示す温度領域が存在する。その大きいTCRを示す温度領域を、適当な物質を添加することによって室温付近にシフトさせる技術が報告されている。例えば小出らが応用物理第37巻第9号に発表した論文(p815)には、単結晶酸化バナジウム(VO_2)に対してチタン(Ti)、ニオブ(Nb)、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、すず(Sn)をドーピングした場合の転移温度がシフトすることが報告されている。

【0009】またC. B. GreenbergはThin Solid Film(1983)第73頁においてタングステン、モリブデンをドーピングした VO_2 薄膜をガラス上にCVD法で作製し、転移温度をドーピングなしの70 $^{\circ}\text{C}$ 付近から低温にシフトさせることができることを報告している。この文献においては、W 1.4mol%ドーピングでは転移温度が約40 $^{\circ}\text{C}$ で比抵抗は1.1 Ωcm 、TCR=-5.5%/Kであ

る。またMo 1.8 mol%ドーブでは、転移温度は約50℃で比抵抗は0.3 Ωcm、TCR=-9%/Kにも達する。これらの材料はある温度での臨界温度サーミスタや近赤外線スイッチング素子としての応用が報告されている。しかしながら酸化バナジウムに他の元素をドーブしたものをボロメータ用酸化物薄膜として応用した場合、計算上はノイズを小さく、また温度分解能を従来例よりも小さくすることが予想できるものの報告例はない。また当該文献におけるWドーブおよびMoドーブの酸化バナジウム薄膜の抵抗の温度依存性を測定した結果には、昇温時と降温時の抵抗に差が見られる。いけると抵抗の温度履歴(ヒステリシス)が認められる。これは赤外線センサに用いるボロメータ材料としては望ましい特性とは言えない。

【0010】T. E. PhillipsらはMaterials Research Bulltain(1987)第1113頁において鉄をドーブしたVO₂薄膜をガラス基板上に反応性スパッタ法で形成し、その電気抵抗、抵抗値からみた相転移温度を調べた結果を報告している。この文献においての比抵抗は室温付近(35℃)で1~10 Ωcmである。したがってボロメータ薄膜としては比抵抗が高く、実際この文献においては赤外線センサ用のボロメータ薄膜への適用は示唆されていない。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、ボロメータ用酸化物薄膜であって、該酸化物が、酸化バナジウムをVO_xと表したときに1.5 ≤ x ≤ 2.0を満足し、かつVの一部が他の金属イオンMで置換され、前記Mがクロム(Cr)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)のうち少なくとも一種からなることを特徴とする。

【0012】また、前記酸化物薄膜をボロメータ薄膜として用いたマイクロブリッジ構造を有する赤外線センサである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0014】本発明のボロメータ用酸化物薄膜は、温度分解能が小さい非冷却型赤外線センサに適したものである。作製方法は次の通りである。

【0015】まず、膜を作製する対象となるもの、たとえばシリコン(Si)のウエハの表面に薄い熱酸化膜を形成する。次いで、酸化バナジウムおよび前記の金属イオンからなる酸化物薄膜をゾルゲル法、またはスパッタ法で形成する。

【0016】酸化物の組成は、置換比率をaとして該酸化物をV_{1-a}M_aO_x(Mはクロム、アルミニウム、鉄、マンガン、ニオブ、タンタルのうち少なくとも1種)と表記したときに1.5 ≤ x ≤ 2.0かつ0.001 ≤ a ≤ 0.1、好

ましくはx=1.5またはx=2.0かつ0.0025 ≤ a ≤ 0.05である。

【0017】酸化バナジウムにおけるバナジウムイオンの価数が4価(x=2)を超えると比抵抗が高くなる(例えばV₂O₅)ため、また、価数が3価(x=1.5)を下回るとTCRが大きい温度領域(転移点)が極端に低温になる(例えばVO)ため、いずれも不適當である。実施例においては酸化バナジウムにおけるバナジウムの価数が3価または4価に限定されているが、その中間にあるバナジウム酸化物、例えばV₃O₅、V₄O₇などのいわゆるマグネリ相(組成式V_nO_{2n-1})でも有効である。

【0018】酸化バナジウムにおけるバナジウムイオンを他の金属で置換することによって前述の解決すべき課題を改善する効果が認められる。しかし、バナジウムイオンを置換する金属の置換量が請求項2ないし請求項3に示された請求範囲の値より少なければ大きいTCRが得られる温度領域が室温付近から外れるため、また置換量が請求項2ないし請求項3で示した範囲を上回ると第二相が現れることによって抵抗が急激に大きくなる、さらに酸化物結晶形成温度が高くなるなどの問題点が生じるためいずれもその改善効果が小さくなる。

【0019】一方請求項2における置換量の下限値の根拠は、表1におけるMnで0.1%置換した組成の酸化物薄膜の比抵抗、TCR共に改善されている(比抵抗小、TCR絶対値大)ことからである。0.1%という極微量置換しただけでも改善傾向が見られることから、さらに少ない量の置換でも比抵抗、TCRの改善は期待できるが、あとに述べる実施例においては0.1%未満の置換は検討していない。

【0020】酸化物薄膜の厚さは、好ましくは0.05 μm以上1 μm以下、より好ましくは0.1 μm以上0.5 μm以下である。形成した薄膜を拡散炉で酸素気流中でアニールを行う。アニールは400~450℃で1~3時間行うのが好ましい。

【0021】アニールした試料を真空パッチ炉にセットし拡散ポンプで減圧した後に炉内に水素を含む還元性ガスを導入し還元処理を施す。ガスの組成は例えばアルゴン70%-水素30%混合ガスであり、処理温度は350℃~450℃(チタンで置換した場合のみ450℃~550℃)、時間は12~36時間とするのが好ましい。

【0022】上記酸化物薄膜をボロメータ薄膜として用いて作製した赤外線センサの構造の一例を図8に示した。ここに示した赤外線センサはマイクロブリッジ構造を有している。すなわちボロメータ薄膜をシリコン基板から空隙によって熱的に分離された構造を取り、窒化シリコン(SiN_x)等の梁で支える構造を有している。

【0023】図8に沿ってより詳細に説明する。図8(a)は赤外線センサの構造を正面から見た図であり、(b)は(a)のA-A'断面を横から見た図である。図8(b)にお

いて、基板2の正面部分の表面を覆いかつ上端部および下端部のへりに沿って突き出した構造となっている土手16が形成されており、土手16のくぼんだ内側部分には、くぼみ表面をほぼ覆うように完全反射膜1が形成されている。

【0024】さらに、完全反射膜1と平行になるように、かつ土手16のへり部分よりも離れた場所に積層膜があり、基板側から順に保護膜3、その外側上端及び下端寄りに電極4、さらに外側にボロメータ薄膜5、保護膜6、赤外吸収膜7の順に積層している。

【0025】これらは、図8(a)に示す梁12及び12'、さらに付け根13及び13'で土手16につながることで支持されており、基板2、完全反射膜1などとの間は空洞9になっていることで、ボロメータ薄膜5をシリコン基板2から熱的に分離する働きをする。また土手16のへりの突出部分や梁12及び12'とボロメータ薄膜5を含む部分の間にはスリット8が存在する。ダイアフラム10は保護膜3および6、ボロメータ薄膜5、赤外吸収膜7からなる積層膜、並びに相対する完全反射膜1、間に存在する空洞9からなる部分を指す。マイクロブリッジ構造とは上記のような構造を指すものである。

【0026】電源は外部より土手16上に設けられた電極配線17より供給され、コンタクト15で分岐して梁12及び12'上の電極配線14を介して電極4につながっている。図8(b)により赤外線センサの作用を簡単に説明する。赤外線11がセルに当たるとまず赤外線吸収膜7で吸収され、一部透過した赤外線もダイアフラム10の底にある反射膜1で反射され結果として赤外線は赤外線吸収膜7に完全に吸収されることになる。吸収された赤外線は熱を発してダイアフラム10を加熱し、ボロメータ薄膜5の抵抗を変化させる。

【0027】

【実施例】[実施例1]本発明の実施の一形態による酸化物薄膜を以下の方法で作製した。まず、シリコン(Si)のウェハの511面上に熱酸化膜(SiO_2)を $0.2\mu\text{m}$ 形成し、該熱酸化膜上に $\text{V}_{1-a}\text{M}_a\text{O}_x$ で表される組成からなる酸化物薄膜をゾルゲル法で形成した。該酸化物薄膜の厚さは $0.1\mu\text{m}$ とした。形成した酸化物薄膜の一覧を表1に示した。それぞれの酸化物薄膜の作製に用いた前駆体溶液は次のようにして作製した。

【0028】Vの原料としてトリアルコキシバナジル(一般式 $\text{VO}(\text{OR})_3$ 、RはC=1~4のアルキル基)を用いた。バナジウムを置換する金属の原料としてはそれぞれの金属酸化物における酸素をアルコキシド、アセチルアセトン、2-エチルヘキサン酸等で置換した形で表される有機金属酸化物を用いた。

【0029】窒素置換された密閉雰囲気において、有機溶媒に前記トリアルコキシバナジルと有機金属酸化物を表1に示した組成になるように秤取したのちに 80°C な

いし 120°C のオイルバス中で12時間~24時間還流させたものを前駆体溶液とした。

【0030】有機溶媒にはC=1~3の低級アルコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、トルエン、キシレン、ヘキサンの中から少なくとも1種類を選んだ。溶媒を上記の中から複数種選んだときは有機金属酸化物の可溶性、沸点、基板表面との濡れ性が最適になるように選んだ。

【0031】また必要に応じて微量の水、酸、アルカリ等の触媒、エチレングリコール、ヒドロキシプロピルセルロース等の増粘剤、および安定化剤としてアセチルアセトンのような β -ジケトンを用いた。

【0032】前駆体溶液を適当な濃度に希釈したのちにスピコート法などの手段によって基板上に薄膜を形成した。形成した薄膜を拡散炉で酸素気流中 400°C で1時間アニールを行った。次にアニールした試料を真空パッチ炉にセットし拡散ポンプで減圧した後に炉内にアルゴン70%-酸素30%混合ガスを導入し 400°C ~ 450°C (チタンで置換した場合を除く)の間に保って12時間~36時間還元処理を施した。

【0033】チタンで置換した酸化バナジウムだけはバナジウムを置換する量が多いため、他の元素で置換した組成よりもアルゴン-酸素混合ガスの導入量を少なくする代わりにアニール温度を 500°C ~ 550°C とした。

【0034】本実施例においてはゾルゲル法で該ボロメータ用酸化物薄膜を形成する方法を記載したがVおよびVと置換すべき金属からなる合金をターゲットとした、あるいはVと他の金属または金属酸化物をターゲットとしたスパッタ法によって形成しても構わない。熱酸化膜を形成したシリコン基板の上に成膜した該ボロメータ用酸化物薄膜をX線回折法によってその結晶相の同定を、2端子法によって抵抗(シート抵抗)の温度特性を測定した。測定による試料同士のバラツキを最小限にするため、また酸化物薄膜と導線との間のオーミック接触を確保するため、酸化物薄膜上にスパッタ法で1mm角の金電極を10mm間隔で2カ所に形成し、その上に導線を導電ペースト(銀)で固着した。シート抵抗から比抵抗を求めるために、作製した酸化物薄膜の厚さを接触探針式の表面粗さ計を用いて測定した結果、酸化物薄膜の厚さは全て $0.1\sim0.15\mu\text{m}$ の範囲に収まっていた。

【0035】評価に供した試料の組成式、バナジウムイオンを置き換えた不純物酸化物の量、基本となる酸化バナジウムの結晶相、 20°C における比抵抗(シート抵抗/膜厚により換算)、およびTCRの値を表1に示した。

【0036】また代表的な例としてクロム、マンガン、タンタル、チタンで置換した組成を有する酸化物薄膜のシート抵抗の温度依存性を図1~図4に、X線回折の測定結果を図5~図7にそれぞれ示した。

【0037】本実施例を、表1、図1～図7を用いてさらに詳しく説明する。

【0038】酸化バナジウム(VO_x)のバナジウムイオン(V^{4+} または V^{3+})の一部をクロムイオン(Cr^{3+})またはアルミニウムイオン(Al^{3+})で置換した場合、骨格となる結晶構造は V_2O_3 のそれと同じであった(図4)。

【0039】 Cr^{3+} で10%まで置換した場合、シート抵抗は17k \sim 90k Ω (比抵抗0.17 \sim 0.9 Ωcm)と望ましい値を保持しかつTCRの絶対値も2%/Kを超える。さらに15%まで置換すると比抵抗が高くなる一方でTCRの絶対値がさらに小さくなることからこれ以上の置換は望ましくない。それでも比較例に示した酸化バナジウム(特開平9-257565号公報における酸化バナジウム、以下 VO_2' と略)よりも比抵抗値は高い。

Al^{3+} で置換した場合も同等な効果が認められることがわかる。比抵抗値は Cr^{3+} で置換した場合よりもさらに低いにも関わらずTCRの絶対値は2%/K以上を保持している。

【0040】次にバナジウムイオンの一部をマンガンイオン(Mn^{3+} または Mn^{4+})で置換した場合、結晶構造は VO_2' のそれと同一であった(図5)。

【0041】マンガンイオンの置換量が10%以下ではシート抵抗が4 \sim 8k Ω (0.04 \sim 0.08 Ωcm)、TCRの絶対値は3%/K、組成によっては4%/Kを超えるほど大きかった。15%置換した組成ではTCRの絶対値が3%/K以下になったが依然 VO_2' よりも高い値を保持していた。

【0042】なおマンガンイオンで15%置換した組成においては $\beta\text{-MnO}_2$ のピークが見られた。このことからバナジウムイオンをマンガンイオンで置換する場合、10%を超えると固溶限界を超えて第二相が生成するものといえる。

【0043】なお析出したマンガンは4価の形態である

ので、置換したマンガンイオンは3価ではなく4価である可能性が高いが確証はまだ得られていない。

【0044】これらの組成と比較してバナジウムイオンを鉄イオン、タンタルイオン、ニオブイオンおよびチタンイオンで置換した組成においては、比抵抗が高めである。がいずれもボロメータ薄膜としては許容範囲にありしかもTCRの絶対値はほとんどが2%/Kを超えるものであった。

【0045】バナジウムイオンをタンタルイオンおよびニオブイオンで10%以上置換した組成では還元熱処理の温度を他の組成よりも20 \sim 50 $^{\circ}\text{C}$ 高くして結晶構造を V_2O_3 とした。これは VO_2' と同一の結晶構造を保持したままでは比抵抗が高くなってボロメータ薄膜としての許容値を超えてしまう恐れがあったためである。タンタルイオンで置換した場合、薄膜のX線回折ピークはCr、Mnと比較するとかなり低いものであり、結晶性が阻害されていることが伺われる(図6)。

【0046】図1～図4から置換なし VO_2' 薄膜の抵抗の温度特性は $\log R\text{-}T$ 曲線において $-50^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ないし 120°C の範囲でほぼ直線を示すのに対しバナジウムイオンを他の元素で置換した酸化物における抵抗の温度特性は、室温よりもやや低い温度($0^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$)で傾きが大きくなっている違いがある。しかしこの程度の差は実用上あまり問題はない。

【0047】[比較例1]他の元素で置換していない VO_2' (A)、およびVの価数が本発明の範囲外である V_6O_{13} (B)、 VO (C)の値も表1に記載した。その中で VO_2' は0.1 μ 厚の薄膜での実測値、その他2つはバルク体の文献値である。

【0048】表1 作製した酸化物薄膜組成、置換した元素および置換量、20 $^{\circ}\text{C}$ における比抵抗とTCR

【0049】

【表1】

	試料 No.	組成式	M	a	x	比抵抗 (Ω cm)	TCR (%/K)
実 施 例 1	1	$V_{0.995}Cr_{0.005}O_{3/2}$	Cr	0.005	1.5	0.90	-3.1
	2	$V_{0.99}Cr_{0.02}O_{3/2}$	Cr	0.02	1.5	0.37	-2.5
	3	$V_{0.9}Cr_{0.1}O_{3/2}$	Cr	0.1	1.5	0.17	-2.05
	4	$V_{0.85}Cr_{0.15}O_{3/2}$	Cr	0.15	1.5	0.28	-1.98
	5	$V_{0.995}Al_{0.005}O_{3/2}$	Al	0.005	1.5	0.02	-2.01
	6	$V_{0.99}Al_{0.02}O_{3/2}$	Al	0.02	1.5	0.05	-2.43
	7	$V_{0.95}Al_{0.05}O_{3/2}$	Al	0.05	1.5	0.06	-2.35
	8	$V_{0.995}Fe_{0.005}O_2$	Fe	0.005	2.0	1.82	-2.14
	9	$V_{0.99}Fe_{0.02}O_2$	Fe	0.02	2.0	0.98	-3.07
	10	$V_{0.9}Fe_{0.1}O_2$	Fe	0.1	2.0	0.77	-2.55
	11	$V_{0.999}Mn_{0.001}O_2$	Mn	0.001	2.0	0.15	-1.95
	12	$V_{0.995}Mn_{0.005}O_2$	Mn	0.005	2.0	0.04	-3.20
	13	$V_{0.99}Mn_{0.02}O_2$	Mn	0.02	2.0	0.06	-4.15
	14	$V_{0.9}Mn_{0.1}O_2$	Mn	0.1	2.0	0.08	-4.02
	15	$V_{0.85}Mn_{0.15}O_2$	Mn	0.15	2.0	0.03	-2.95
	16	$V_{0.995}Ta_{0.005}O_2$	Ta	0.005	2.0	0.13	-2.03
	17	$V_{0.99}Ta_{0.02}O_2$	Ta	0.02	2.0	0.77	-2.64
	18	$V_{0.9}Ta_{0.1}O_{3/2}$	Ta	0.1	1.5	1.35	-1.98
	19	$V_{0.8}Ta_{0.2}O_{3/2}$	Ta	0.2	1.5	6.9	-2.55
	20	$V_{0.995}Nb_{0.005}O_2$	Nb	0.005	2.0	0.6	-2.11
	21	$V_{0.99}Nb_{0.02}O_2$	Nb	0.02	2.0	1.7	-2.31
	22	$V_{0.9}Nb_{0.1}O_{3/2}$	Nb	0.1	1.5	5.0	-2.73
	23	$V_{0.65}Ti_{0.35}O_2$	Ti	0.35	2.0	0.8	-2.40
	24	$V_{0.55}Ti_{0.45}O_2$	Ti	0.45	2.0	1.6	-2.10
比 較 例 1	A	VO_2				0.33	-1.8
	B	V_6O_{13}				約1000	-1.1
	C	VO				0.008	~0

【実施例2】上記酸化物薄膜をボロメータ薄膜として用いて、以下の方法で赤外線センサを作成した。読み出し回路が形成されたSiウェハ2上にWSi等の赤外で反射率が高い金属をスパッタ法で成膜し、反射膜1とした。反射膜1上に多結晶シリコン膜等で犠牲層を将来の空洞9の位置に形成した。犠牲層上にはSiNやSiO₂のような絶縁膜をプラズマCVD法で成膜し保護膜3とした。次に熱伝導率の小さい金属、例えばTi等を保護膜3上にスパッタ法で成膜し、露光・現像・エッチング工程により電極配線14を形成した。

【0050】このような構造の上に上記酸化物薄膜、例えば実施例1で示したような酸化物薄膜をゾルゲル法で作成し、ボロメータ薄膜5とした。ボロメータ薄膜5の上に保護膜3と同様の方法で保護膜6を形成した。保護膜6上に反応性スパッタ法などによりTiN等のような赤外吸収膜7を形成した。

【0051】赤外吸収膜7形成した後にスリット8を形成し、ヒドラジン等により犠牲層をウェットエッチングし空洞9とした。以上の方法によって宙に浮いた構造の

ダイアフラム10を形成した。こうして作成したセルを上から見た図を図8(a)に、断面構造を図8(b)に示した。

【0052】このセルが赤外線センサとして作動する原理は以下の通りである。赤外線11がセルに当たるとまず赤外線吸収膜7で吸収され、一部透過した赤外線もダイアフラム10の底にある反射膜1で反射され結果として赤外線は赤外線吸収膜7に完全に吸収されることになる。吸収された赤外線は熱を発してダイアフラム10を加熱し、ボロメータ薄膜5の抵抗を変化させる。

【0053】前記赤外線センサのセルサイズを50 μ m角、シート抵抗を20k Ω 、1/fノイズK値が2 $\times 10^{-12}$ としたときの温度分解能NETDは、計算上でボロメータ薄膜に従来の無添加酸化バナジウムを用いた場合約0.1 $^{\circ}$ Cであったのに対し、本発明の実施例1の表1における試料13(Mn2%置換)を用いた場合、比抵抗も従来の無添加バナジウムの約1/5になっているので1/fノイズも減少し、NETDを0.03 $^{\circ}$ Cに下げることができる。

【0054】同一のボロメータ薄膜を用いた場合、セル面積を小さくするとNETDが大きくなる、つまり赤外線センサの温度分解能が悪くなる。しかしながら本発明のボロメータ薄膜を用いた場合、NETDを従来レベルである約0.1℃、あるいはそれ以下を保つことが理論上可能になるわけである。なお上記計算はProceeding of SPIE, 1998, pp90-100を参照にして行った。

【0055】

【発明の効果】本発明の酸化物をボロメータ薄膜に用いることによって、ボロメータ薄膜を室温付近で5kΩ～100kΩという適当な抵抗値にすることが可能である。次に本発明の酸化物薄膜はTCRの絶対値がほぼ2%/K以上、組成によっては4%/Kを超える高い値が得られる。具体的に述べると、不純物酸化物を導入しない酸化バナジウムにおけるTCR(−1.8%/K)よりも高くすることができる。それゆえ赤外線センサのボロメータ薄膜として当該酸化物薄膜を用いた場合、同一セルサイズを仮定すると温度分解能を小さくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の $V_{0.995}Cr_{0.005}O_{3/2}$ 、 $V_{0.98}Cr_{0.02}O_{3/2}$ 、 $V_{0.9}Cr_{0.1}O_{3/2}$ 、 $V_{0.85}Cr_{0.15}O_{3/2}$ なる組成からなる酸化物薄膜のシート抵抗の温度依存性を示す図である。

【図2】本発明の $V_{0.999}Mn_{0.001}O_2$ 、 $V_{0.995}Mn_{0.005}O_2$ 、 $V_{0.98}Mn_{0.02}O_2$ 、 $V_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ 、 $V_{0.85}Mn_{0.15}O_2$ なる組成からなる酸化物薄膜のシート抵抗の温度依存性を示す図である。

【図3】本発明の $V_{0.995}Ta_{0.005}O_2$ 、 $V_{0.98}Ta_{0.02}O_2$ 、 $V_{0.9}Ta_{0.1}O_{3/2}$ 、 $V_{0.8}Ta_{0.2}O_{3/2}$ なる組成からなる酸化物薄膜のシート抵抗の温度依存性を示す図である。

【図4】本発明の $V_{0.65}Ti_{0.35}O_2$ 、 $V_{0.55}Ti_{0.45}O_2$ なる組成からなる酸化物薄膜のシート抵抗の温度依存性を示す図である。

を示す図である。

【図5】本発明の $V_{0.995}Cr_{0.005}O_{3/2}$ 、 $V_{0.98}Cr_{0.02}O_{3/2}$ 、 $V_{0.9}Cr_{0.1}O_{3/2}$ 、 $V_{0.85}Cr_{0.15}O_{3/2}$ なる組成からなる酸化物薄膜のX線回折による測定結果を示す図である。

【図6】本発明の $V_{0.999}Mn_{0.001}O_2$ 、 $V_{0.995}Mn_{0.005}O_2$ 、 $V_{0.98}Mn_{0.02}O_2$ 、 $V_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ 、 $V_{0.85}Mn_{0.15}O_2$ なる組成からなる酸化物薄膜のX線回折による測定結果を示す図である。

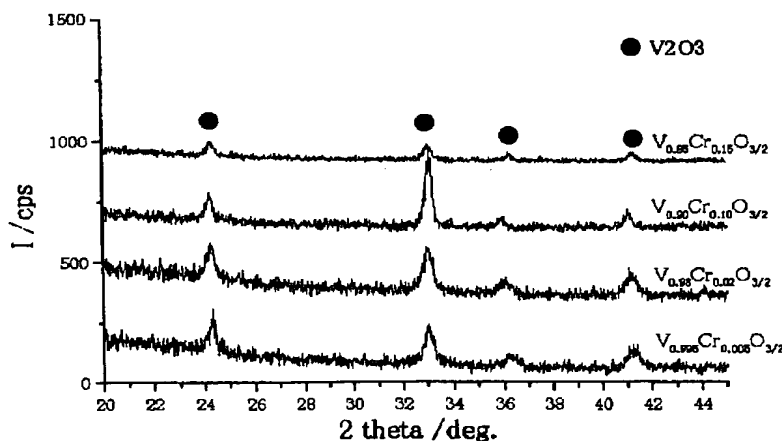
【図7】本発明の $V_{0.995}Ta_{0.005}O_2$ 、 $V_{0.98}Ta_{0.02}O_2$ 、 $V_{0.9}Ta_{0.1}O_{3/2}$ 、 $V_{0.8}Ta_{0.2}O_{3/2}$ なる組成からなる酸化物薄膜のX線回折による測定結果を示す図である。

【図8】本発明の酸化物からなるボロメータ薄膜を用いた赤外線センサの一例を示す図である。

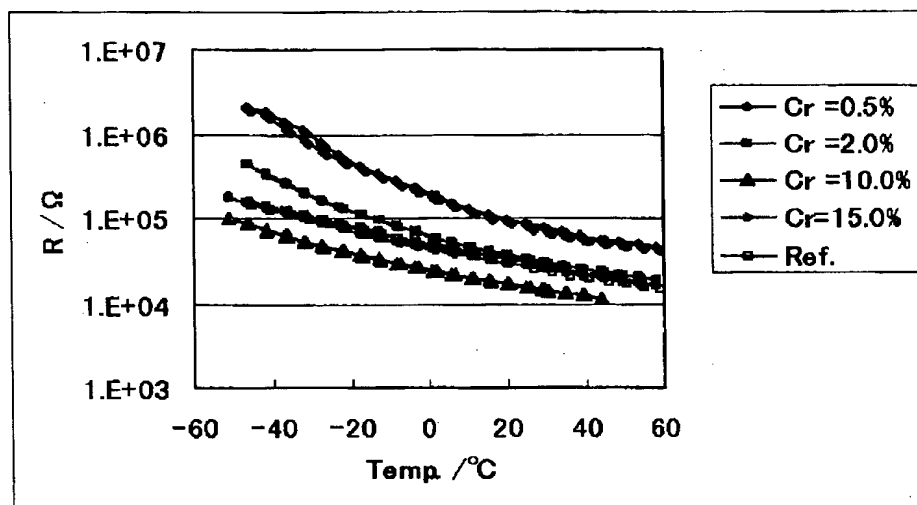
【符号の説明】

- 1:完全反射膜
- 2:基板
- 3:保護膜
- 4:電極
- 5:ボロメータ薄膜
- 6:保護膜
- 7:赤外吸収膜
- 8:スリット
- 9:空洞
- 10:ダイアフラム
- 11:赤外線
- 12と12':梁
- 13と13':梁の付け根
- 14:電極配線
- 15:コンタクト
- 16:土手
- 17:電極配線

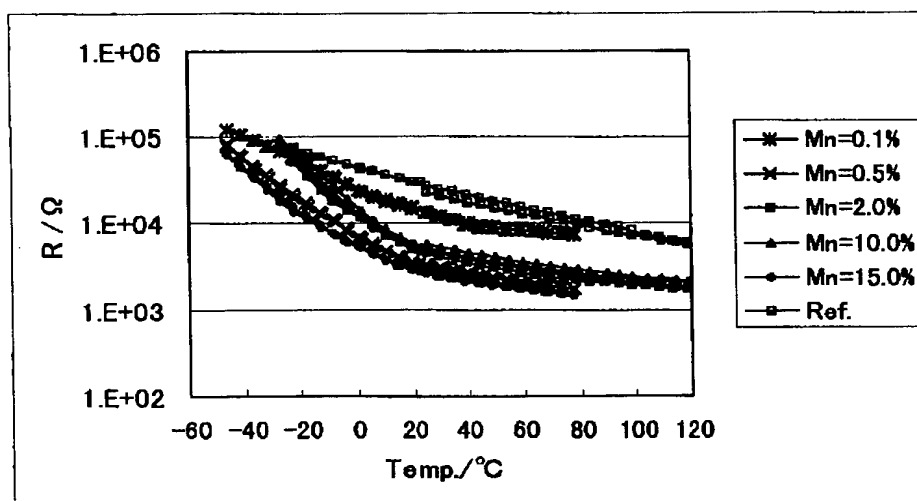
【図5】



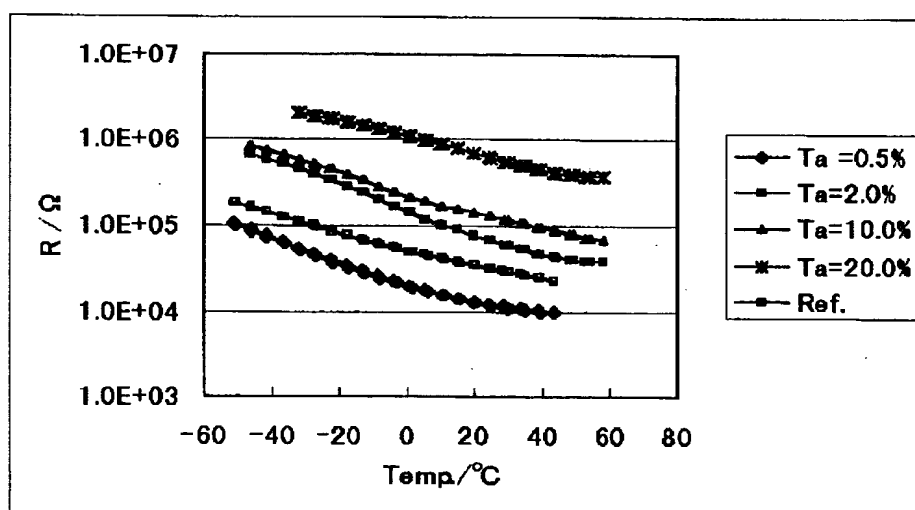
【图 1】



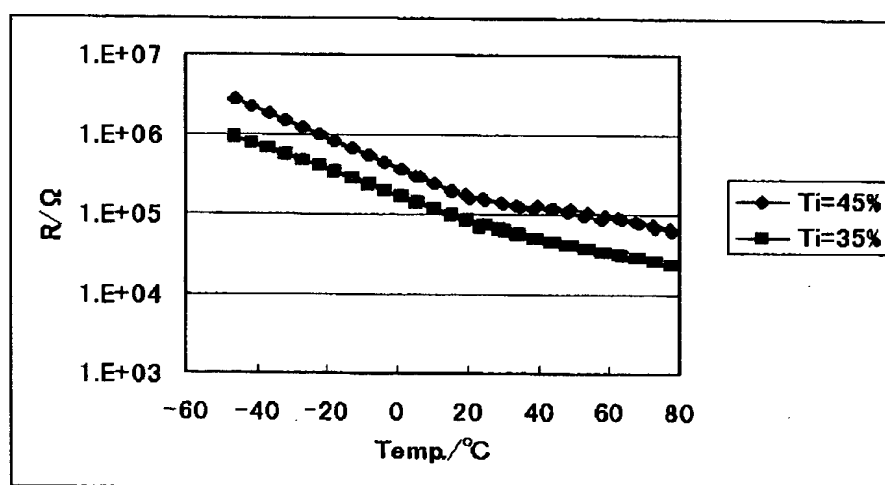
【图 2】



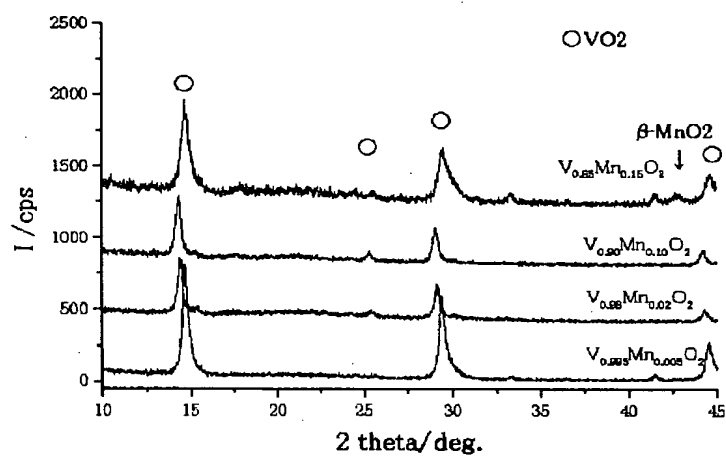
【图 3】



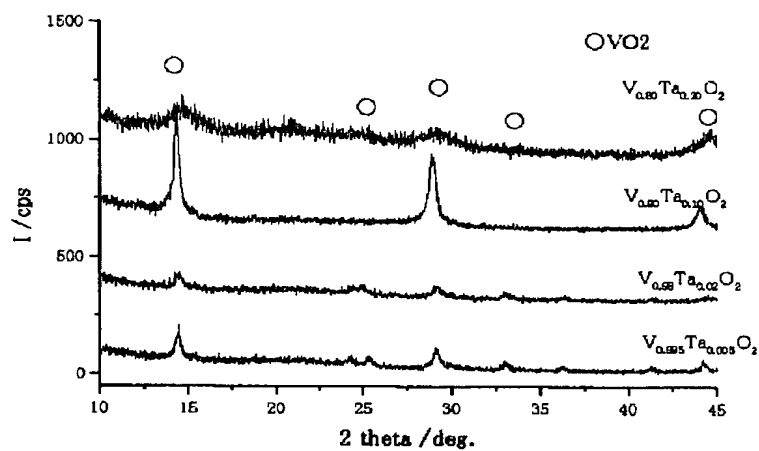
【图 4】



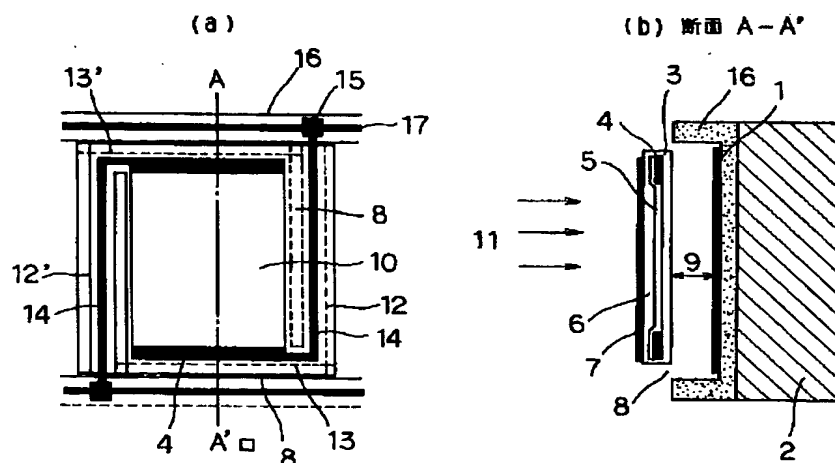
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C O 1 G 49/00

C O 1 G 49/00

A

// G O 1 J 1/02

G O 1 J 1/02

C